

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)**End of Result Set**☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L13: Entry 20 of 20

File: DWPI

May 25, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-223803

DERWENT-WEEK: 200003

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Information recording medium - includes at least two different phases to
prolong lifetime

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

RICOH KK

RICO

PRIORITY-DATA: 1990JP-0202432 (August 1, 1990)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 04151286 A	May 25, 1992		006	B41M005/26
<input type="checkbox"/> JP 2986897 B2	December 6, 1999		006	B41M005/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04151286A	November 6, 1990	1990JP-0298787	
JP 2986897B2	November 6, 1990	1990JP-0298787	
JP 2986897B2		JP 4151286	Previous Publ.

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04151286A

BASIC-ABSTRACT:

Information is recorded by moving the two states of the recording material utilising energy of the electromagnetic wave. At least two kinds of phases are included in the recording material. The following relationships are satisfied among the average particle size Ra in the stabilised phase of A, and the average particle size Rb in the stabilised phase of B, when the average vol. rate of the vol. Va of the phase A for the shift, of the condition at the recording and the vol. Vb of the phase B not shifting the conditions is $Va/Vb = 70-$.

USE/ADVANTAGE - Lifetime of the recording medium can be improved. The recording and elimination can be performed by the low powder by the lowering of the m.pt. accompanies with the atomisation.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TER MS: INFORMATION RECORD MEDIUM TWO PHASE PROLONG LIFETIME

DERWENT-CLASS: L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B5G; T03-B01B5J; T03-B01B5L; T03-B01D8; W04-C01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-101241

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-170022

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L13: Entry 6 of 20

File: JPAB

May 25, 1992

PUB-NO: JP404151286A

DOCUMENT-IDENTIFIER: [JP 04151286 A](#)

TITLE: INFORMATION RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: May 25, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

IWASAKI, HIROKO

IDE, YUKIO

HARIGAI, MASATO

KAGEYAMA, YOSHIYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RICOH CO LTD

APPL-NO: JP02298787

APPL-DATE: November 6, 1990

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To make it possible to repeat recording-deletion with a low power and stably by providing a specific relationship between an average particle diameter in a stable phase of a phase dealing with transition of recording state and an average particle diameter in a stable phase of a phase which does not make the transition.

CONSTITUTION: A record material in an information record medium includes at least 2 kinds of phases. Assuming that a composition average volume ratio V_a/V_b of a volume V_a of a phase A dealing with transition of state at recording and a volume V_b of a phase B which does not make the transition is γ_0 , there is a relationship between γ_0 and an average particle diameter R_a in a stable phase of the phase A and an average particle diameter R_b in a stable phase of the phase B satisfying a formula (I). The average particle diameter represents an average size of a grain to be obtained by line breadth in X-ray analysis and TEM observation means. By keeping mainly the size of the particle diameter of the phase dealing with the phase change constant, stress exerted on the record material by heat history is confined to the minimum, so that repeating property and life can be improved widely. Also, melting point is cured by atomization so that recording and deletion can be performed with a low power.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑫ 公開特許公報(A) 平4-151286

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月25日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

7215-5D
8305-2H

B 41 M 5/26

W

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 平2-298787

⑰ 出 願 平2(1990)11月6日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)8月1日 ㉓ 日本(JP) ㉔ 特願 平2-202432

⑲ 発 明 者 岩 崎 博 子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 井 手 由 紀 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 針 谷 真 人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 影 山 喜 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

- (1) 電磁波のエネルギーを利用して記録材料の2状態間を転移させることにより情報を記録する情報記録媒体において、その記録材中に少なくとも2種類の相を含み、そのうち主として記録の原の状態の転移を担う相Aの体積 V_a と転移を起こさない相Bの体積 V_b の組成平均体積比 V_a/V_b を τ_0 とするとき、 τ_0 と、A相の安定相での平均粒径 R_a と、B相の安定相での平均粒径 R_b との間に、

$$\tau_0 \leq \tau$$

$$\text{但し } \tau = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_a}{R_b} \right),$$

$$\alpha = 4 \left(\frac{R_a}{R_b} + 1 \right)^2$$

- 1 -

を満たす関係があることを特徴とする情報記録媒体。

- (2) 記録材料が主として三元以上の化合物とSb、Bi、S、Se、Teから選ばれる1種以上の元素との混相とからなることを特徴とする請求項(1)記載の情報記録媒体。

- (3) 前記請求項(2)記載の情報記録媒体において、三元以上の化合物として周期律表のIb-IIIb-VIb、あるいはIIb-IVb-Vbで表わされるカルコパイライト型化合物を有することを特徴とする請求項(1)記載の情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は情報記録媒体、特に相変化型情報記録媒体であって、光ビームを照射することにより記録材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ切換えが可能である情報記録媒体に関するものであり、光メモリー関連装置に応用される。

〔従来の技術〕

電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質間あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。その代表的な材料例として、USP 3,530,441に開示されているようにGe-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。又、安定性、高速結晶化などの向上を目的にGe-Te系にAu（特開昭61-219692）、Sn及びAu（特開昭61-270190）、Pd（特開昭62-19490）等を添加した材料の提案や、記録／消去の繰返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438）の

め材料の温度を結晶化転移点（ T_c ）付近まで上昇させなければならない。又、結晶相形成のための徐冷条件が必要である。このような原理的な理由から、相変化型の記録材料には熱履歴による媒体特性や寿命の劣化が避けられないとされている。

記録感度、消去感度、寿命といった特性は非晶質相と結晶相との間の転移のエネルギー壁の大きさ、すなわち融点（ T_m ）と結晶化転移点（ T_c ）に大きく影響される。これらのエネルギー壁が小さいと記録感度、消去感度は良好だが記録部の寿命が短く、逆に大きいと記録感度、消去感度は劣るが寿命は長くなる。従ってこれらの条件が最も良好となるよう、一般には融点はおおよそ800℃、結晶化転移点はおおよそ200℃程度の記録材料が用いられていることが多い。感度の向上をはかるため、熱吸収率の大きな材料を記録層中に添加したり記録媒体に熱吸収層などを設けている場合もある。しかしながら、記録材料の温度を融点付近まで上昇させること

提案などもなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型変換可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消しのこりによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

結晶-非晶質間相転移や結晶-結晶間相転移を利用した相変化形の記録方式においては、入射電磁波のエネルギーを記録層内部で熱エネルギーに変換して記録材料の記録部と非記録部との間の転移を行う。記録、消去に必要な時間をできるだけ短くするため、例えば記録部には不安定相である非晶質相、非記録部には安定相である結晶相を用いるのが一般的である。不安定相である非晶質相形成には、分子間の結合を切るため材料の温度を融点（ T_m ）付近まで上昇させなければならない。又、非秩序状態を回復するための急冷条件が必要である。又、安定相である結晶相形成には、分子間の結合を促すた

は熱履歴による記録特性の劣化の原因なる。更に半導体レーザーの発振出力を考慮すると、高記録パワーを必要とする記録媒体は記録装置のコスト高につながる。又、光記録媒体には高速高密度記録が期待されているが、これらの条件下での記録、消去は更に高パワーを必要とし、記録・消去感度、C/N比、消去率の低下の原因となる。

又、特開昭63-251290では結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備した光記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単相とは三元以上の化学組成組成をもった化合物（例えば In_3SbTe_2 ）を記録層中に90原子%以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより高速記録、高速消去が可能になるとしている。しかしながら記録、消去に要するレーザーパワーはいまだ十分に低減されてはいない。又、消去比が低い、繰返し特性、長期の信頼性が十分ではない等の欠点を有している。これら

の事情から高感度の記録、消去方式及びそれに
適する記録材料の開発が望まれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記従来技術に比較して下記の点
を改良した情報記録媒体を提供するものである。

- (1) 記録-消去の繰り返し性能の向上
- (2) 長寿命化
- (3) 記録、消去感度の向上

本発明の目的は、以上のような事情に対する
ものであり、低パワーで安定に記録-消去の繰
返し可能な情報記録媒体を提供しようとする
ものである。

〔課題を解決するための手段〕

そこで本発明者等は改善に鋭意研究を重ねた
結果、前述目的に合致する記録材料を見出した。
すなわち本発明は情報記録媒体の記録材中に少
なくとも2種類の相を含み、そのうち主として
記録の際の状態の転移を担うAの体積 V_a と転
移を起こさない相Bの体積 V_b の組成平均体積
比 V_a/V_b を τ_0 とするとき、 τ_0 と、A相

の安定相での平均粒径 R_a と、B相の安定相で
の平均粒径 R_b との間に、

$$\tau_0 \leq \tau$$

$$\text{但し } \tau = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_a}{R_b} \right),$$

$$\alpha = 4 \left(\frac{R_a}{R_b} + 1 \right)^2$$

を満たす関係があることを特徴とするものであ
る。ここでいう平均粒径とは、X線回折の線幅、
TEM観察等の手段により求められる平均的なグ
レインの大きさをさす。主に相変化を担う相の
粒径の大きさを常に一定に保つことにより記録
材料にかかる熱履歴によるストレスを最小限に
抑さえ、繰り返し特性、寿命を大幅に改善できる。
また微粒子化により融点を降下させ、低パワー
での記録、消去が可能となる。

この記録材料を用いた記録、消去のメカニズ

- 8 -

ムを考察するためX線回折、電子線回折の測定
を行った。基板上に設ける記録材料として
(AgInTe_2)₉₃(Sb_{17})を用い、適当なレーザーパ
ワーで初期化を行なった後の電子線回折像には、
 AgInTe_2 からのものと見られるリングパターン
と Sb からのものと見られる回折格子が観測さ
れた。この試料のX線回折の線幅から AgInTe_2
は粒径約20Åの微結晶状態、 Sb は粒径約120
Å程度の微結晶状態であると考えられる。

又、記録マーク部の電子線回折を行ったとこ
ろ、 AgInTe_2 のものと見られるリングは初期化
部と同一であり、 Sb からのものとみられる回
折線はハローパターンを呈していた。

これらのことから、記録材料の二状態間の転
移のメカニズムは、記録部と非記録部の転移は
 Sb のアモルファス状態と結晶状態との転移と
考えられ、 AgInTe_2 は常に微結晶状態にあると
思われる。 AgInTe_2 の微結晶が Sb 粒を取り囲
み粒径を120Å程度に押さえることで融点を降
下させているため、低パワーでの書き込みが可能

となっている。又、 AgInTe_2 自身も微結晶粒径
を小さく保つことで、 Sb 粒を囲むに足りる表
面積を確保している。

いま Sb の粒径を R_a 、 AgInTe_2 の粒径を
 R_b とする。 Sb 粒1個を取り囲むのに必要な
 AgInTe_2 の個数を α とすると、 α は近似的に

$$\alpha = 4 \left(\frac{R_a}{R_b} + 1 \right)^2 \quad \dots (1)$$

となる。従って、 Sb の体積 V_a と、それを取り
囲む AgInTe_2 の体積 V_b との比 τ は

$$\tau = \frac{V_a}{V_b} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_a}{R_b} \right), \quad \dots (2)$$

と表される。 τ が組成式から計算される値 τ_0
よりも小さければすべての Sb 粒を被覆するた
めには AgInTe_2 が不足していることを示し、
 τ が τ_0 よりも大きければ、すべての Sb 粒を
被覆しても AgInTe_2 が過剰に存在することを示
す。式(2)から具体的な τ の値を求めると、

Sbの粒径 R_a が120 Å、 $AgInTe_2$ の粒径 R_b が20 Åの場合には $\gamma = 1.10$ となり、Sbの粒径 R_a が80 Å、 $AgInTe_2$ の粒径 R_b が20 Åの場合には $\gamma = 0.60$ となる。組成式から計算される値 $\gamma_0 = 0.71$ と比較して考えると、Sbの粒径が120 Åの場合にはSb粒を十分取り囲めるだけの $AgInTe_2$ 粒が存在しているが、Sbの粒径が80 Åの場合にはSb粒を取り囲むためには $AgInTe_2$ 粒が不足することがわかる。 $AgInTe_2$ 粒が不足すると $AgInTe_2$ 粒に被覆されていない部分からSb粒同志の結合が起こる。従って、記録材の熱履歴が進行するにつれて粒径が大きくなり、次第に記録材中の相分離が進行、繰り返し特性、寿命などの記録材としての性能の劣化を引き起こしてしまう。同時に微結晶化に伴う融点降下が消失し、記録感度、消去特性も劣化する。

もちろんこれら R_a 、 R_b の最適値は記録材の組成物質、組成等によってそれぞれ異なる。しかし、以上のことからわかるように、相変化

を担う物質の粒径を一定に保ちつつそれ以外の物質の微粒子が取り囲むためには、 R_a には記録材料の組成物質それぞれの組成比と分子量、原子量、密度とから計算される下限値が存在する。又、 R_a がおよそ1000 Å以上になると、微粒子化に伴う融点降下が期待できなくなる。

以下本発明を添付図面に基づき説明する。第1図は本発明の組成例を示すものである。基板(1)上に耐熱性保護層(2)、記録層(3)、耐熱性保護層(4)、反射層(5)が設けられている。耐熱性保護層は必ずしも記録層の両側に設ける必要はなく、耐熱性保護層(2)のみ、あるいは耐熱性保護層(4)のみの構造でもよい。基板がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には耐熱性保護層(2)を設けることが望ましい。

本発明で用いられる基板は通常ガラス、セラミクス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、

エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等があげられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

耐熱性保護層の材料としては、 SiO 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 等の金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN などの窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 Ta_2S_5 等の硫化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物があげられる。これらの材料は単体で保護層とすることもできるが、お互いの混合物としてもよい。又、必要に応じて不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各

種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンブレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。耐熱性保護層の膜厚としては200~5000 Å、好適には500~3000 Åとするのがよい。200 Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000 Åよりも厚くなると、感度の低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。

本発明に用いられる記録材料としては三元以上の化合物とSb、Bi、S、Se、Teから選ばれる1種以上の元素との混相系等があげられる。三元以上の化合物として $AgInTe_2$ 、 $AgInS_2$ 、 $AgInSe_2$ 、 $AgGaSe_2$ 、 $CuInTe_2$ 、 $CuInSe_2$ あるいは $ZnSnSb_2$ 、 $ZnSnAs_2$ 、 $ZnSnP_2$ 、 $ZnGeAs_2$ 、 $CdSnP_2$ 、 $CdSnAs_2$ 等周期表のⅠb-Ⅲb-VIb₂あるいはⅡb-Ⅳb-Vb₂で表わされるカルコパイライト型化合物が適当である。又、Ge-Sb-Te系化合物、

Ag-Sb-Te系化合物なども適用可能である。ただし記録層の融点は耐熱保護層の融点よりも低いことが必要である。このような記録層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。気相成長法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。記録層の膜厚としては200~10000 Å、好適には500~3000 Åとするのがよい。

反射層としてはAl、Auなどの金属材料を用いることができるが、必ずしも必要ではない。このような反射層は各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

記録、再生及び消去に用いる電磁波としてはレーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等、種々のものが採用可能であるが、ドライブに取付ける際、小型でコン

パクトな半導体レーザーが最良である。

[実施例]

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、これらの実施例は本発明をなんら制限するものではない。

ディスク1としてピッチ 1.6 μm、深さ 700 Å の溝付き、厚さ 1.2mm、直径 86mm φ のポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により耐熱保護層、記録層、耐熱保護層、反射層を順次積層し、評価用光ディスクを作製した。基板上に設ける記録材料として (AgInTe₂)_{0.75}Sb_{0.25}を用い、膜厚は1000 Å とした。反射層はAlを用い、膜厚 500 Å とした。耐熱保護層はSi₃N₄を用い膜厚は基板側2000 Å、反射層側1000 Å とした。

光ディスクの評価は 830nm の半導体レーザー光を NA = 0.5 のレンズを通して媒体面で 1 μm φ のスポット径にしぼり込み基板側から照射することにより行った。

製膜後の記録層は非晶質であったが、測定に

ディスク1では $\gamma = 1.10$ となり、ディスク2では $\gamma = 0.60$ となる。組成式から計算される値 $\gamma = 0.71$ と比較して考えると、ディスク1ではSb粒を十分取り囲めるだけのAgInTe₂粒が存在しているが、ディスク2ではSb粒を取り囲むためのAgInTe₂粒が不足していると考えられる。

第1表

	粒 径 (Å)	
	Sb	AgInTe ₂
ディスク1	120	<30
ディスク2	80	30

ディスクの線速度は5.6m/secとした。記録の書き込み条件は、線速度5.6m/sec、周波数3.8MHzとし、記録レーザーパワー(P_v)を40Wから190Wまで変化させた。消去レーザーパワー(P_e)は90Wとした。読み取りパワー(P_r)は10Wとした。

第1表に初期化後のディスク1、ディスク2のX線回折のそれぞれの線幅(FWHM)よりシェラーの式を用いて結晶子の大きさを求めた結果を示す。式(2)から具体的な γ の値を求めると、

第2図、第3図に初期化のディスク1、ディスク2に記録したマークのC/N(キャリア対ノイズ比)値及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー(P_v)との関係を示す。図中、○は記録時のC/N値を示し、矢印の長

さはDC光消去により消去されたC/N値を示す。

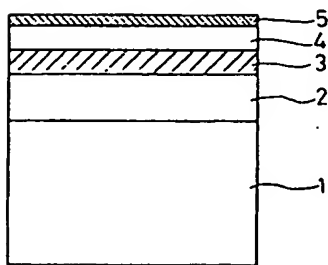
ディスク1では記録後のC/Nの100%消去が実現している。また、この記録、消去の繰り返し試験を行ったところ、 10^3 回以上の繰り返し後も性能を保持することを確認した。これに対し、ディスク2では消去比は小さく、記録、消去の繰り返しはほとんどできなかった。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の情報記録材料においては、主として記録の際の状態の転移を担う相Aの体積 V_a と転移を起こさない相Bの体積 V_b の組成平均体積比 V_a/V_b を τ_0 とすると、 τ_0 と、A相の安定相での平均粒径を R_a と、B相の安定相での平均粒径を R_b との間に、

$$\tau_0 \leq \tau$$

$$\text{但し } \tau = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_a}{R_b} \right),$$



第1図

$$\alpha = 4 \left(\frac{R_a}{R_b} + 1 \right)^2$$

を満たす関係があるため、繰り返し性能の向上、記録媒体の長寿命化が達成できる。また、微粒子化に伴う融点降下により低パワーでの記録、消去が可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の情報記録媒体の一例の構成を示す断面の模式図、

第2図および第3図はそれぞれ初期化後のディスク1およびディスク2に記録したマークのC/N（キャリア対ノイズ比）値及びDC光による消去後の消去比と、記録レーザーパワー（P_v）との関係を示すグラフである。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 小松 秀 岳
代理人 弁理士 旭 宏
代理人 弁理士 加々美 紀雄

